

다래나무뿌리의 식물화학적 성분

황준이, 문형인,* 지옥표

성균관대학교 약학대학 생약학연구실

Phytochemical Constituents of *Actinidia arguta*

Joon Ih Whang, Hyung In Moon* and Ok Pyo Zee

Pharmacognosy Lab., College of Pharmacy, SungKyunKwan University, Suwon 440-746, Korea

Abstract – The root of *Actinidia arguta* was extracted with methanol and the methanol extract was suspended in H₂O and successively partitioned with n-hexane, CH₂Cl₂, EtOAc and n-BuOH. Repeated column chromatographic separation of the EtOAc extract resulted in the isolation of two flavonoids (compounds 2 and 3) and two triterpenes (compounds 1 and 4) and CH₂Cl₂ extract to afford three lignans (compounds 5-7). Their structures have been established by spectroscopic means to be (+)-tormentoside(1), (-)-catechin(2), (-)-epicatechin(3), (+)-uscaphic acid-28-O-β-D-glucopyranoside(4), (+)-pinioresinol(5), (+)-medioresinol(6), and (-)-syringaresinol(7).

Key words – *Actinidia arguta*, (+)-tormentoside, (-)-catechin, (-)-epicatechin, (+)-uscaphic acid-28-O-β-D-glucopyranoside, (+)-pinioresinol, (+)-medioresinol, (-)-syringaresinol.

다래(*Actinidia arguta*)는 다래나무과(Actinidiaceae)에 속하며 산지에서 자라는 낙엽만경(落葉蔓莖)으로서 본 속에 속하는 식물들은 주로 동아시아의 온대에서 아열대 지역에 걸쳐 자생한다. 종 수에 대해 Li(1952)는 20여종, 北川(1967)과 Darrow(1975)는 약 25종이라 하였고 Everett(1981)는 36종이라고 보고한 바 있으며, 국내에 자생하고 있는 것은 *A. arguta*를 포함하여 개다래(*A. polygama*), 취다래(*A. kalamikta*)와 섬다래(*A. rufa*) 등 4종이 있다.¹⁾

다래나무는 길이가 7m에 달하고 줄기의 골속은 갈색이며 계란모양이고 어린가지에 잔털이 있으며 피목(皮目)이 뚜렷하다. 잎은 互生하고 넓은 난형, 넓은 타원형, 또는 타원형이며 꽃은 二家花로서 5월에 피며 지름 2 cm 정도이고 백색이며 3~10개가 달리고 꽃받침잎은 긴 타원형이며 길에 잔털이 있고 꽃잎基部에 갈색이 돈다. 열매는 卵狀圓형이며 길이 2.5 cm 정도로서 10월에 황록색으로 익으며 Ca, P, Fe, Na, K, vitamin A, vitamin C 등 각종 mineral과 vitamin이 함유된 영양식품중 하나이다.^{2,3)} 根을 桃根이라고 하며 河南中草藥手冊에는 異名으로 藤梨根으로 표기되어 있다.⁴⁾

중국에서는 암치료를 위해 처방되고 있을 뿐 아니라 利尿, 緩瀉, 治腹水, 外用接骨, 消傷, 健骨, 活血, 催乳, 消炎, 清熱解毒, 消腫, 抗癌, 治療瘰癧의 질병치료를 위해 다양하게 쓰여지고 있다.⁵⁾

개다래(*A. polygama*)에 대한 성분연구에서는 fruit gall로부터 2α,3α,23,24-tetrahydroxy-urs-12-en-28-oic acid 등 5종의 triterpene이 분리 보고되었고,⁶⁾ callus tissue로부터는 ursolic acid 외 8종의 화합물이 분리 보고되었다.⁷⁾ 잎과 과실로부터는 iridoid enol glucoside 계열인 iridodialogentiobioside와 dehydroiridodialogentiobioside등이 분리 보고되었다.⁸⁾ 신선한 과실로부터는 휘발성분인 iridane type의 monoterpene lactone인 dihydroepinepetalactone 외 6종의 화합물이 분리 보고되었다.⁹⁾ 다래(*A. arguta*)의 성분연구에서는 flavonol triglycoside계열의 quercetin 3-O-β-D-[2G-O-β-D-xylopyranosyl-6G-O-α-L-rhamnopyranosyl]glucopyranoside과 kaempferol analog들이 분리 보고되었고,¹⁰⁾ *A. eriantha*의 뿌리에서는 daucosterol, ursolic acid, β-sitosterol과 2α,3α,24-trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid, 2α,3α-dihydroxy-24-acetyl-urs-12-en-28-oic acid등의 triterpene이 분리 보고되었다.¹¹⁾ 취다래(*A. kolomikta*)의 성분연구에서는 면역조절효과가 있는 oligosaccharide complex (AKOS)를 분리

*교신저자 : Fax : 031-292-8800

하였으며,¹²⁾ 뿌리에서는 daucosterol, β -sitosterol이 분리되었고, 26종의 무기물질이 전초에서 분리 보고되었다. 잎에서는 kaempferide-7-O-rhamnoside, kaempferide-3-O-rutinoside-7-O-rhamnoside가 분리 보고되었고, 과실에서는 다량의 ascorbic acid(634 mg/100 g)가 함유되어 있음이 밝혀졌다.¹³⁾ *A. deliciosa*의 과실로부터는 neutral oligosaccharide가 분리 보고되었다.¹⁴⁾ 그 외의 성분으로는 quercetin, kaempferol 등의 flavonol triglycoside 등이 보고되었으며, 3β -hydroxy-urs-12-en-28-oic acid와 $3\beta,24$ -dihydroxy-urs-12-en-28-oic acid 등의 triterpene계 성분이 보고되었다.¹⁵⁾ 본 연구에서는 桃根의 항암활성 성분을 규명하기 위하여 본 연구를 착수하였으며 그 결과 ethyl acetate 분획으로부터 triterpene 화합물 2종 [(+)-tormentoside, (+)-euscaphic acid 28-O- β -D-glucopyranoside]과 catechin 화합물 2종 [(-)-catechin, (-)-epicatechin]을 분리하였으며 methylene chloride 분획으로부터는 lignan 화합물 3종[(+)-pinoresinol, (+)-medioresinol, (-)-syringaresinol]을 분리하여 구조를 규명하였다. 桃根으로부터 분리된 7종의 화합물 모두 Actinidia 속에서는 처음으로 보고되는 화합물이다.

재료 및 방법

실험재료 - 본 실험에 사용한 桃根 (*Actinidia arguta*, Actinidiaceae)은 1997년 8월에 충청북도 조령산에서 자생하는 것을 채취하였고, 정확히 감정한 후에 음건 세절하여 실험에 사용하였다.

기기 및 시약 - 추출 및 분획용 용매 및 TLC 및 column chromatography용 용매는 EP급 용매를 재증류하여 사용하였다. Column packing용 silica gel은 Kiesel gel 60(Art 9385 and 7734 Merck)으로 70~230과 230~400 mesh를 사용하였고, molecular sieve column chromatography용 packing material은 Sephadex LH-20(Pharmacia)을 사용하였다. TLC plate는 Kiesel gel 60 F254 precoated plate(Art. 5552. Merck)와 RP-18 plate(Merck)를 사용하였으며, LPLC용 column은 Lobar-A Lichroprep Si 60(Merck) column 및 RP-18 Lichroprep(Merck)을 사용하였다. 발색시약으로는 10% H_2SO_4 (in EtOH)과 anisaldehyde H_2SO_4 및 1% KOH시약을 사용하였으며, UV로 254, 365 nm detection을 병행하였다. 실험에 사용한 기기는 mp(Gallenkamp melting point

apparatus), FT-IR(Nicolet model 205 FT-IR spectrophotometer), UV lamp(Spectroline(Model ENF-240C. USA)), UV Spectrophotometer(Shimadzu UV 240 UV-Visible Recording Spectrophotometer), 1H -NMR[Varian Unity Inova(500 MHz)], ^{13}C -NMR[Varian Unity Inova(125 MHz)], E1-MS(Jeol JMS-AX 505WA), FAB-MS(Jeol JMS-AX505WA), LPLC(Duramat 80 pump), HPLC(JAI Instrument)이다.

추출 및 분리 - 음건세절한 桃根 4.2 kg에 MeOH 5 l를 넣어 가끔 진탕하면서 10일간 상온에서 방치하여 1차 추출하였으며 여과하고 남은 잔사에 다시 MeOH로 수욕상(50°C 이하)에서 5시간씩 2회 반복 추출하고 그 추출액은 수욕상에서 감압농축하여 MeOH ext.를 얻었다. 이 MeOH ext.를 계통 용매 분획하여 hexane, methylene chloride(5.3 g), ethyl acetate(35 g), *n*-butanol, water ext.를 얻었다.

EtOAc ext. 35 g 중 25 g을 취하여 $CHCl_3$:MeOH:water(90:11:1), C:M:W(60:10:1), C:M:W(30:10:1)와 같이 극성을 높여가며 유출용매로 사용하였으며 silica gel column chromatography를 실시하여 5개의 분획으로 나누었다.

화합물 1 - 桃根의 EA ext.를 silica gel chromatography를 하여 얻은 5개의 분획 중 3번 분획물 530 mg에 대하여 다시 EtOAc:MeOH:water (100:10:0.3)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 3개의 소분획으로 나누었다. 이 중 1번 소분획을 RP Sep-Pak[®](MeOH:water=1:3, 1:2, 1:1)로 정제하여 백색 분말성 물질 61 mg을 얻었다.

mp: 206~208°C, $[\alpha]_D^{20} + 3.8^\circ$ (MeOH, c 0.376); UV, λ_{max} (MeOH)nm: 217; IR, ν_{max} (nujol, cm^{-1}): 3300(OH), 1734(C=O), 1640(C=C), 1462, 1378, 1166; MS(FAB, 70 eV, m/z rel. int.): 673 ($[M+Na]^+$, 8), 307(27), 289(22), 154(100), 137(100); 1H -NMR(500 MHz, pyridine- d_5 , δ ppm): 1.07, 1.10, 1.22, 1.26, 1.40, 1.68, (each 3H, s, $6 \times CH_3$), 1.08(3H, d like, $J=7.5$ Hz, CH_3), 2.94(1H, s, H-18), 3.39(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 4.07(1H, m, H-2), 5.50(1H, br s, H-12), 6.31(1H, d, $J=7.5$ Hz, anomeric); ^{13}C -NMR(125 MHz, pyridine- d_5 , δ ppm): (Table I).

화합물 2 - Compound 1과 동일한 과정을 거쳐 얻은 5개의 분획 중 4번 분획물 4.488 g에 대하여 다시 EtOAc:MeOH:water(100:10:0.2)를 유출용매로

Table I. ^{13}C -NMR data of compounds 1 and 4 (125 MHz, pyridine- d_5)

C#	1	4
	δ_c	δ_c
1	48.48	44.92
2	69.09	68.08
3	84.32	81.24
4	38.96	40.63
5	56.42	50.72
6	19.51	20.62
7	33.96	35.45
8	41.08	42.74
9	48.32	50.58
10	40.30	40.75
11	24.63	26.09
12	128.80	130.34
13	139.74	141.22
14	42.60	44.13
15	29.81	31.15
16	26.57	28.08
17	49.08	50.58
18	54.87	56.37
19	73.09	74.59
20	42.60	44.08
21	27.16	28.67
22	38.18	39.68
23	29.66	31.43
24	18.05	24.25
25	17.16	18.67
26	17.46	18.72
27	25.04	26.48
28	177.43	178.94
29	27.46	28.93
30	19.30	19.42
1'	96.29	97.81
2'	74.52	76.01
3'	79.74	81.24
4'	71.67	73.18
5'	79.41	80.93
6'	62.77	64.29

하여 silica gel column chromatography를 실시한 후, *n*-hexane:EtOAc(1:4)를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 행하여 2개의 분획으로 나누었다. 이 중 1번 분획에 대해 Sephadex column chromatography(MeOH)를 수행하여 4개의 소분획으로 나누었다. 1번 소분획을 *n*-hexane:EtOAc(1:4)를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시하여 재차 2개의 소분획으로 나누었으며 1번 소분획을 MeOH:water(2:8)를 유출용매로 RP Lobar column으로 정제한 결과 백색 분말성 물

Table II. ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compounds 2 and 3 (CD_3OD , 500 MHz, 125 MHz)

	2		3	
C#	δ_H	δ_C	δ_H	δ_C
2	4.58 d (7.5)	82.15	4.82 br s	79.19
3	3.99 m	67.48	4.18 m	66.80
4	2.52 dd (16.5, 8.5)	28.99	2.75 dd (17.0, 3.0)	28.58
	2.86 dd (16.5, 5.0)		2.87 dd (17.0, 4.5)	
5	5.87 d (2.0)	157.31	5.93 d (2.0)	157.30
6		96.26		95.23
7	5.94 d (2.0)	156.50	5.96 d (2.5)	157.30
8		95.01		95.73
9		156.93		156.67
10		100.22		99.40
1'		131.78		131.59
2	6.85 d (2.0)	115.67	6.99 d (1.5)	114.63
3		145.98		145.08
4		145.98		145.08
5	6.77 d (8.0)	116.23	6.77 d (8.0)	115.22
6	6.73 dd (8.0, 2.0)	119.57	6.81 dd (8.0,1.5)	118.72

질 49 mg을 얻었다.

mp: 176–178°C, $[\alpha]_D^{20}$ -4.5°(MeOH, c 0.444); UV, λ_{\max} (MeOH)nm: 281, 227; IR, ν_{\max} (nujol, cm^{-1}): 3200(OH), 1626(C=C), 1519, 1461, 1376, 1284; MS(EI, 70 eV, m/z , rel. int.): 290(M^+ , 45), 271(5), 139(100), 123(35); ^1H -NMR(500 MHz, CD_3OD , δ ppm): (Table 2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD , δ ppm): (Table 2).

화합물 3 - Compound 1과 동일한 과정을 거쳐 얻은 5개의 분획 중 4번 분획물 4.488 g에 대하여 다시 EtOAc:MeOH:water(100:10:0.2)를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시한 후, *n*-hexane:EtOAc(1:4)를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 행하여 2개의 분획으로 나누었다. 이 중 1번 분획에 대해 Sephadex column chromatography(MeOH)를 수행하여 4개의 소분획으로 나누었다. 1번 소분획을 *n*-hexane:EtOAc(1:4)를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시하여 재차 2개의 소분획으로 나누었으며 1번 소분획을 MeOH:water(2:8)를 유출용매로 RP Lobar column으로 정제한 결과 담황색의 분말성 물질 53 mg을 얻었다.

mp: 242°C, $[\alpha]_D^{20}$ -19.4°(MeOH, c 0.814), UV, λ_{\max} (MeOH)nm: 281, 229; IR, ν_{\max} (nujol, cm^{-1}): 3200(OH), 1627(C=C), 1463, 1377, 1281; MS(EI, 70 eV, m/z , rel. int.): 290(M^+ , 42), 271(3), 139

(100), 123(35); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD , δppm): (Table II); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD , δppm): (Table II).

화합물 4 - 桃根의 EA ext.를 silica gel chromatography를 하여 얻은 5개의 분획 중 4b번 분획물 175 mg에 대하여 EtOAc:MeOH:water(100: 10:0.3)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 2개의 소분획으로 나누었다. 이 중 1번 소분획을 Sep-Pak M:W(1:1)로 정제하여 백색의 분말성 물질 30 mg을 얻었다.

mp: 198~200°C, $[\alpha]_D^{20} + 4.8^\circ$ (MeOH, c 0.158), UV, λ_{max} (MeOH)nm: 210; IR, ν_{max} (nujol, cm^{-1}): 3375(OH), 1733(C=O), 1620(C=C), 1460, 1377, 1314, 1264, MS(FAB, 70 eV, m/z , rel. int.): 673 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 5), 338(15), 219(8), 154(67), 136(70); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, pyridine- d_5 , δppm): 0.92, 1.04, 1.22, 1.26, 1.38, 1.61 (each 3H, s, $6 \times \text{CH}_3$), 1.07 (3H, d, $J=6.5$ Hz, CH3), 2.93(1H, s, H-18), 3.77 (1H, br s, H-3), 4.07(1H, m, H-2), 5.54(1H, br s, H-12), 6.31(1H, d, $J=8.0$ Hz, anomeric); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, pyridine- d_5 , δppm): (Table I).

화합물 5 - CH_2Cl_2 ext. 5.3 g을 *n*-hexane:EtOAc:MeOH 혼합용매를 (2:1:0 \rightarrow 0:10:1) 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 6개의 분획으로 나누었으며 4번 분획에서 1중, 6번 분획에서 2종의 화합물을 분리하였다. 桃根의 CH_2Cl_2 ext.를 silica gel column chromatography를 실시하여 얻은 6개의 분획 중 4번 분획물 428 mg에 대하여 다시 *n*-hexane:EtOAc(1:1)를 유출용매로 silica gel column chromatography를 실시하여 2개의 소분획으로 나누었다. 1번 소분획물은 80% MeOH을 가지고 가용성 분획물 131 mg을 80% MeOH을 유출용매로 reverse-phase column chromatography를 수행한 후, CHCl_3 :MeOH(60:1)를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시하여 3개의 소분획으로 나누었다. 1번 소분획을 CHCl_3 :EtOAc(2:1)를 유출용매로 하여 재차 silica gel column chromatography를 실시하여 백색 분말성 물질 14 mg을 얻었다.

mp: 122°C, $[\alpha]_D^{20} + 51.5^\circ$ (CHCl_3 , c 0.336), UV, λ_{max} (CHCl_3)nm: 2812, 243, IR, ν_{max} (CHCl_3 , cm^{-1}): 3300(OH), 2966, 2869, 1610(C=C), 1516, 1464, 1269; MS(EI, 72 eV, m/z , rel. int.): 358(M^+ , 65), 327(10), 163(35), 151(100), 131(33); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δppm): (Table 3); $^{13}\text{C-NMR}$

Table III. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compounds 5 and 6 (CDCl_3 , 500 MHz, 125 MHz)

5			6		
C#	δ_{H}	δ_{C}	C#	δ_{H}	δ_{C}
1	3.11~3.09 m	54.88	1	3.13~3.08 m	54.81
2	4.74 d (4.0)	86.58	2	4.73 [*] d (5.0)	86.51
4	4.26~4.23 m	72.37	4	4.30~4.24 m	72.30
	3.91~3.86 m			3.90~3.88 m	
5	3.11~3.09 m	54.88	5	3.13~3.08 m	55.10
6	4.74 d (4.0)	86.58	6	4.76 [*] d (5.0)	86.84
8	4.26~4.22 m	72.37	8	4.29~4.24 m	72.56
	3.91~3.86 m			3.90~3.88 m	
1'		133.65	1'		132.82
2'	6.91~6.80 m	109.37	2'	6.59 s	103.39
3'		147.43	3'		147.84
4'		145.97	4'		134.96
5'	6.91~6.80 m	115.00	5'		147.84
6'	6.91~6.80 m	119.66	6'	6.59 s	103.39
1''		133.65	1''		133.57
2''	6.91~6.80 m	109.37	2''	6.91~6.82 m	109.27
3''		147.43	3''		147.39
4''		145.97	4''		145.94
5''	6.91~6.80 m	115.00	5''	6.91~6.82 m	114.96
6''	6.91~6.80 m	119.66	6''	6.91~6.82 m	119.63
OMe	3.90 s	56.68	OMe	3.92 ^{**}	56.65
				3.91 ^{***}	57.08

(125 MHz, CDCl_3 , δppm): (Table III).

화합물 6 - Compound 5와 동일한 과정을 거쳐 얻은 6개의 분획 중 6번 분획물 2.154 g에 대하여 다시 CHCl_3 :MeOH(10:1)를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시하여 5개의 소분획으로 나누었다. 6-2번 소분획물을 CH_2Cl_2 :MeOH(1:1)을 유출용매로 하여 Sephadex LH-20 column chromatography를 수행한 후 *n*-hexane:EtOAc(1:2)를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시하여 다시 2개의 소분획으로 나누었다. 1번 소분획을 *n*-hexane:EtOAc(1:2)를 유출용매로 HPLC를 실시하여 회백색 분말성 물질 9 mg을 얻었다.

mp: 170~172°C, $[\alpha]_D^{20} + 23.8^\circ$ (CHCl_3 , c 0.138); UV, λ_{max} (MeOH)nm: 280, 240; IR, ν_{max} (CHCl_3 , cm^{-1}): 3439(OH), 2959(C-H), 2800, 1612(C=C), 1517, 1416, 1273, MS(EI, 70 eV, m/z , rel. int.): 388(M^+ 100), 357(M^+ -OCH₃, 11), 151(54), 137(36); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δppm): (Table III); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δppm): (Table III).

화합물 7 - Compound 5와 동일한 과정을 거쳐 얻은 6개의 분획 중 6번 분획물 2.154 g에 대하여

Table IV. ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 7 (CDCl_3 , 500 MHz, 125 MHz)

7		
C#	δ_{H}	δ_{C}
1	3.11~3.09 m	55.05
2	4.73 d (4.0)	86.77
4	3.92~3.90 m	72.51
	4.30~4.27 m	
5	4.30~4.27 m	55.05
6	4.73 d (4.0)	86.77
8	3.92~3.90 m	72.51
	4.30~4.27 m	
1'		132.79
2'	6.59 s	103.38
3'		147.85
4'		134.99
5'		147.85
6'	6.59 s	103.38
1''		132.79
2''	6.59 s	103.38
3''		147.85
4''		134.99
5''		147.85
6''	6.59 s	103.38
Me	3.91 s	57.07
		57.09

다시 $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}(10:1)$ 를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시하여 5개의 소분획으로 나누었다. 6-2번 소분획을 $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}(1:1)$ 을 유출용매로 하여 Sephadex LH-20 column-chromatography를 수행한 후, *n*-hexane:EtOAc(1:2)를 유출용매로 하여 silica gel column chromatography를 실시하여 다시 2개의 소분획으로 나누었다. 2번 소분획을 *n*-hexane:EtOAc(1:2)를 유출용매로 HPLC로 정제하여 백색 분말성 물질 7 mg을 얻었다.

mp: 172~174°C, $[\alpha]_D^{20} -14.1^\circ (\text{CHCl}_3, c 0.178)$; UV, $\lambda_{\text{max}}(\text{MeOH})_{\text{nm}}$: 272, 244, IR, $\nu_{\text{max}}(\text{CHCl}_3, \text{cm}^{-1})$: 3400(OH), 2941, 1619(C=C), 1518, 1463, 1323; MS(EI, 70 eV, m/z , rel. int.): 418(M^+ 100), 387(11), 181(80) 167(65); ^1H -NMR(500 MHz, CDCl_3 , δ ppm): (Table 4); ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3 , δ ppm): (Table 4).

결과 및 고찰

화합물 1은 백색의 분말성 물질로 10% H_2SO_4 (in EtOH)에 의하여 자색으로 발색되었으며, FAB-MS

spectrum에서 quasimolecular ion peak가 m/z 673 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 18)로 나타났고 MS spectrum과 ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR(36C)로부터 분자식은 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{10}$ 으로 추정하였다.

IR spectrum에서 수산기(3300 cm^{-1})와 carboxy기(1734 cm^{-1})에 의한 흡수대가 관찰되었다. ^{13}C -NMR spectrum에서는 3개의 carbinol carbon(69.09, 73.09, 84.32)과 한 개의 carboxyl기(δ 177.43) 및 삼치환 이중결합의 carbon(δ 128.80, 139.74)이 관찰되었으며, C-12는 저자장 shift되고 C-13은 고자장 shift된¹⁶⁾ 것으로 보아 이 화합물은 ursane계 triterpene임을 알 수 있다.¹⁷⁾ ^1H -NMR spectrum에서도 δ 1.07, 1.10, 1.22, 1.26, 1.42, 1.68에서 6개의 3급 methyl기가 singlet로 관측되는 이외에 δ 1.08에서 C-30의 2급 methyl기가 doublet($J=7.5 \text{ Hz}$)로 관측되어 이를 뒷받침한다. 또한 δ 6.31에서 $J=7.5 \text{ Hz}$ 로 나타나는 doublet은 glucose의 anomeric proton으로 glucose는 β -결합을 하고 있음을 확인할 수 있었다.¹⁸⁾ 이상의 자료들을 종합하여 볼 때 compound 1은 ursane type의 triterpene glycoside계 화합물임을 알 수 있었으며, 그 화학구조는 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{10}$ 으로 추정하였고 tormentoside의 기존문헌과 비교한 결과 서로 일치하여 이 화합물을 (+)-tormentoside로 확정지었다.¹⁶⁾

화합물 2는 백색 분말성 물질로 10% H_2SO_4 (in EtOH)에 의하여 담적갈색으로 발색되었으며, MS spectrum에서 molecular ion peak가 m/z 290(M^+)에서 나타났으며 MS spectrum과 ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR(15C)로부터 분자식은 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 으로 추정하였다. FeCl_3 , Mg-HCl 반응에 양성이고¹⁹⁾ IR spectrum에서 3200 cm^{-1} (OH) $1626(\text{C}=\text{C})$, 1519, 1461 및 1376 및 1284 cm^{-1} 에서 강한 흡수대를 나타내는 것으로 보아 compound 2는 flavonoid계 화합물임을 추정할 수 있으며 UV spectrum에서는 catechin에 기인하는 281 nm의 흡수곡선이 나타났다.²⁰⁾ IR spectrum에서는 δ 2.52(dd, $J=16.5, 8.5 \text{ Hz}$)와 2.86(dd, $J=16.5, 5.0 \text{ Hz}$)에서 ABX type으로 coupling하는 signal들을 관찰할 수 있었으며, δ 5.87, δ 5.94에서 meta coupling하고 있는 doublet signal이 관측되었다. δ 6.73(dd, $J=8.0, 2.0 \text{ Hz}$), δ 6.77(d, $J=8.0$), δ 6.85(d, $J=2.0$)에서 3치환 benzene의 proton signal이 관찰되었다. ^{13}C -NMR data에서는 C-3이 δ 67.48에서 관찰되어 hydroxyl group의 존재를 확인할 수 있었고 carbonyl group은 존재하지 않음을 알 수 있었다. 이상의 결과 및 $[\alpha]_D^{20}(-4.5^\circ)$ 으로부터 이 물질은 (-)-

catechin으로 추정하였으며 문헌상의 data와 비교하여 이를 확인 동정하였다.²¹⁾

화합물 3은 담황색 분말성 물질로 10% H₂SO₄(in EtOH)에 의하여 주황색으로 발색되었으며, MS spectrum에서 molecular ion peak가 m/z 290(M⁺)으로 나타났으며 MS spectrum과 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR (15C)로부터 분자식은 C₁₅H₁₄O₆으로 추정하였다. FeCl₃, Mg-HCl 반응에 양성이었으며, IR 및 UV spectrum과 NMR spectrum은 compound 2와 매우 유사하였다. ¹H-NMR spectrum은 δ 4.82에서 broad한 singlet과 δ 4.18에서의 multiplet이 compound 2의 signal들과 차이를 보였으며, ¹³C-NMR data에서는 C-2와 C-3의 chemical shift값에서 compound 2와 차이가 있었다.³⁵⁾ 이상의 결과 및 $[\alpha]_D^{25}$ (-19.4°)을 기존의 문헌과 비교하여 compound 3은 (-)-epicatechin으로 구조를 확인 동정하였다.²²⁾

화합물 4는 백색 분말성 물질로 10% H₂SO₄(in EtOH)에 의하여 적갈색으로 발색되었다. quasimolecular ion peak가 m/z 673([M+Na]⁺, 18)에서 나타난 FAB-MS spectrum과 ¹³C-NMR(36C)로부터 분자식은 C₃₆H₅₈O₁₀으로 추정하였다. IR에서 수산기(3375 cm⁻¹)와 carboxyl기(1733 cm⁻¹)에 의한 흡수대가 관찰되었다. IR 및 NMR spectrum은 compound 1과 매우 유사하여 compound 2 또한 ursane계 triterpene 화합물로 추정하였다. ¹H-NMR spectrum에서는 δ 0.92, 1.04, 1.22, 1.26, 1.38, 1.61에서 6개의 3급 methyl기가 singlet signal들과 δ 1.07에서 C-30의 2급 methyl doublet signal($J=6.5$)이 관찰되었다.²³⁾ 또한 δ 6.31(1H, d, $J=8.0$ Hz)에서 glucose의 anomeric proton signal을 관찰할 수 있었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 3개의 carbinol carbon signal (δ 130.34, 141.22)들이 관찰되었다. 이상의 자료들을 통해서 compound 4의 구조는 euscaphic acid 28-O- β -D-glucopyranoside로 추정하였고 기존 문헌과 비교한 결과 서로 일치하여 이 화합물을 (+)-euscaphic acid 28-O- β -D-glucopyranoside로 확정지었다.¹⁶⁾

화합물 5는 백색 분말성 물질로 10% H₂SO₄(in EtOH)에 의하여 적색으로 발색되었으며, molecular ion peak가 m/z 358(M⁺)로 나타난 MS spectrum으로부터 분자식은 C₂₀H₂₂O₆으로 추정하였다. IR spectrum에서 3300 cm⁻¹에서 나타난 흡수대를 통하여 OH가 존재함을 알 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 3-methoxy-4-hydroxyphenyl group의 전형적인 pattern으로서 δ 6.91~6.80에서 3개의 aromatic pro-

ton signal들과 δ 3.90에서 1개의 aromatic methoxyl group에 의한 signal들이 관찰되었다. ¹³C-NMR spectrum에서는 총 10개의 signal들이 관찰되었다. 그 중 3-methoxy-4-hydroxyphenyl group에 의한 signal들 이외에 δ 54.88, 86.58과 72.37에서 3개의 signal들이 관찰되었는데, 이로부터 furofuran ring의 존재를 추정할 수 있었다.²³⁾ 이상의 자료로부터 compound 5는 3-methoxy-4-hydroxyphenyl group을 포함하는 대칭 구조의 furofuran type lignan인 pinoresinol로 추정하였고, $[\alpha]_D^{25}$ (+51.5°) 및 문헌상의 data와 비교하여 이를 (+)-pinoresinol로 확정하였다.²³⁾

화합물 6은 회백색 분말성 물질로 10% H₂SO₄(in EtOH)에 의하여 청색으로 발색되었으며, molecular ion peak가 m/z 388(M⁺)로 나타난 MS spectrum과 ¹³C-NMR data로부터 분자식은 C₂₁H₂₄O₇으로 추정하였다. IR spectrum에서 3439 cm⁻¹에서 나타난 흡수대를 통하여 OH가 존재함을 알 수 있었다. ¹H- 및 ¹³C-NMR spectra에서 3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl group과 3-methoxy-4-hydroxyphenyl group들의 전형적인 pattern을 관찰할 수 있었다. 3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl group- δ 3.91(6H, s) and δ 6.59(2H, s) in ¹H-NMR, δ 57.08, 103.39, 132.82, 134.96 and 147.84 in ¹³C-NMR; 3-methoxy-4-hydroxyphenyl group- δ 3.92(3H, s) and δ 6.82~6.91(3H, m) in ¹H-NMR, δ 56.65, 109.27, 114.96, 119.63, 133.57, 145.94, 147.39 in ¹³C-NMR; ¹³C-NMR spectrum에서 aromatic functionality에 의한 signal들 이외에 δ 54.81, 55.10, 86.51, 86.84, 72.30과 72.56 등의 6개의 signal이 관찰되었는데 이를 통해 furofuran ring의 존재를 추정할 수 있었다.²⁴⁾ 이상의 자료로부터 compound 6은 3-methoxy-4-hydroxyphenyl group과 3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl group을 포함하는 furofuran type lignan으로 추정하였으며, (+)-medioresinol의 기존 문헌상의 NMR data와 완전히 일치하여 그 구조를 (+)-medioresinol로 확인 동정하였다.²⁴⁾

화합물 7은 백색 분말성 물질로 10% H₂SO₄(in EtOH)에 의하여 청색으로 발색되었으며, molecular ion peak가 m/z 418(M⁺)로 나타난 MS spectrum과 ¹³C-NMR data로부터 분자식은 C₂₂H₂₆O₈로 추정하였다. IR spectrum에서 3375 cm⁻¹에서 나타난 흡수대를 통하여 OH기가 존재함을 알 수 있었다. ¹H-NMR spectrum에서는 3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl group의 전형적인 pattern으로서 δ 6.59에서 aro-

matic proton singlet peak들과 δ 3.91에서 aromatic methoxyl group에 의한 signal들이 관찰되었다. ^{13}C -NMR spectrum에서는 총 12개의 signal들이 관찰되었다. 그 중 3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl group에 의한 signal들 이외에 δ 55.05, δ 86.77과 δ 72.51에서 3개의 signal들이 관찰되었는데, 이는 compound 5의 furofuran ring에 의한 signal들과 매우 유사하였다.²⁴⁾ 이상의 자료로부터 compound 7은 3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl group을 포함하는 대칭구조의 furofuran type lignan인 (-)-syringaresinol로 추정하였고, 기존 문헌상의 data와 비교하여 이를 확정하였다.²³⁾

결 론

桃根(*Actinidia arguta*)의 ethyl acetate 분획과 methylene chloride 분획으로부터 주요 성분을 단리하여 그 구조를 규명하였다. EtOAc soluble fraction에서는 (+)-tormentoside, (+)-euscaphic acid 28-O- β -D-glucopyranoside, (-)-catechin, (-)-epicatechin 등 4종류의 화합물을 분리하였으며, methylene chloride soluble fraction에서는 (+)-pinoresinol, (+)-medioresinol, (-)-syringaresinol을 분리하여 구조를 확인 동정하였다. 이들 화합물은 *Actinidia* 속에서는 처음 분리된 화합물이다.

사 사

본 연구과제는 성균관대학교 경기의약연구센터(KPRC)의 기본과제 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

인용문헌

1. 이창복 (1989) 대한식물도감, 541-542. 향문사, 서울.
2. 성균관대학교 (1997) 참다래 조생종 신품종 육성 기술개발 연구보고서, 19-20. 농림부.
3. 相賀徹夫 (1985) 中藥大辭典, 4487. 上海科學技術出版社, 小學館.
4. 中草約通 (1). (1970) 18-19.
5. 湖北科技 (醫葯部分) (5). (1972) 11-13.
6. Sashida, Y., Ogawa, K., Mori, N. and Yamanouchi, T. (1992) Triterpenoids from the fruit galls of *Actinidia polygoma*. *Phytochemistry*. 31(8): 2801-2804.
7. Sachida, Y., Ogawa, K. and Yamanouchi, T. (1994) Triterpenoids from callus tissue of *Actinidia polygoma*. *Phytochemistry*. 2: 377-380.
8. Murai, F. and Tagawa, M. (1994) Chemistry of iridoid monoterpenes and glycosides from *Actinidia polygoma*. *Koryo*. 182: 73-84.
9. Sakai, T., Nakajima, K. and Sankan, T. (1980) New monoterpene lactones of the iridane type from *Actinidia polygoma*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53(12): 3683-3686.
10. Webby, R. F. (1991) A flavonol triglycoside from *Actinidia arguta*. *Phytochemistry*. 30(7): 2443-2444.
11. Huang, C., Li, G., Fan, H., Zhang, Z. and Zhou, J. (1986) A new triterpene from roots of *Actinidia erianths*. *Yunnan Zhiwu Yanjiu*. 8(4): 489-491.
12. Li, S., Zhang, S., Li, P. (1990) Immunoregulatory effect of *Actinidia kolomikta* Oligosaccharide complex. *Baiguoen Yike Daxue Xuebao*. 16(4): 350-352.
13. Li, P., Zhang, J., Ma, B., Song, X., Tian, L. and Xiao, G. (1989) Chemical constituents of *Actinidia kolomikta*. *Baiguoen Yike Daxue Xuebao*. 15(5): 474-475.
14. Redgwell, R. J., O'Neil, M. A., Selvendran, R. R. and Parsley, K. J. (1986) Structure feature of the mucilage from the stem of kiwi fruit part II. structure of the neutral oligosaccharide. *Carbohydr. Res.* 153(1): 107-118.
15. Shi, Y., Wang, H. and Ma, B. (1993) Isolation and identification of triterpenoids from *Actinidia arguta*. *Zhongcaoyao*. 24(7): 386-387.
16. Daddrell, D. M., Khong, P. W. and Lewis, K. G. (1974) The stereochemical dependence of ^{13}C chemical shifts in olean-12-enes and urs-12-enes analysis to structural assignments. *Tetrahedron Lett.* 2381.
17. 노승배, 장은하, 임광식 (1995) 모과로부터 산성 트리테르펜의 분리 및 동정. *약학회지*. 39(6): 610-615.
18. Du, H., Zhao, X., Zhao, T., Wang, M., Zhang, Z., Yao, M. and Yu, S. (1993) Studies on the chemical constituents of the roots of *Rosa multiflora*. *Acta Pharm. Sin.* 18: 314.
19. Zapesochayna, G. G. and Ban, Kovskii A. I. (1971) *Chem. Nat. Compds.* 7: 664.
20. 황완균, 장영수, 김일혁 (1995) 내버들 수피의 페놀 성분. *약학회지*. 39(2): 193-199.
21. Clark-Lewis, J. W., Jackman, L. M. and Sportswood, T. M. (1964) *Aust. J. Chem.* 17: 632.
22. Nunes, D. S. and Haag (1989) The bark of *Dalbergia monetaria*. *Phytochemistry*. 28(8): 2183.
23. 김대근, 은재순, 임종필, 이강노, 지옥표 (1999) 쉬땅나무 지상부의 lignan. *약학회지*. 43(3): 285-288.
24. Omori, S. and Sakakibara, A. (1974) *Mokuzai Gakkaishi* 20: 388.